

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 027 997  
A1

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80106420.5

51 Int. Cl. 3: C 09 C 1/02, D 21 H 1/22

22 Anmeldetag: 21.10.80

30 Priorität: 29.10.79 DE 2943652

71 Anmelder: Plüss-Stauffer AG, CH-4665 Oftringen (CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.05.81  
Patentblatt 81/18

72 Erfinder: Delfosse, Pierre, Court Evasion 2000 22, Rue  
Emerlan, F-75000 Paris 15<sup>e</sup> (FR)  
Erfinder: Strauch, Dieter, Kanalweg 24,  
CH-4800 Zofingen (CH)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE DE FR GB IT NL SE

74 Vertreter: Reinhard, Horst, Dr. et al, Patentanwälte Dr.  
Horst Reinhard Dipl.-Ing. Karl-Jürgen Kreutz  
Leopoldstrasse 20/IV, D-8000 München 40 (DE)

54 Mineralischer Füllstoff.

57 Die Anmeldung betrifft einen mineralischen Füllstoff,  
insbesondere Calciumcarbonat, der durch das Verhältnis

$$R = \frac{\text{Gew. \% Teilchen} < 1 \mu\text{m}}{\text{Gew. \% Teilchen} < 0,2 \mu\text{m}}$$

definiert ist, und zwar soll R möglichst gross, wenigstens  
jedoch grösser als 3,5 sein. Diese mineralischen Füllstoffe  
sind insbesondere zur Herstellung von Streichpapieren,  
Farben und Lacken mit hohem Glanz geeignet.

EP 0 027 997 A1

1

5

Mineralischer Füllstoff

10

Die vorliegende Erfindung betrifft einen mineralischen Füllstoff.

Bei der Zerkleinerung mineralischer Füllstoffe, wie Erd-  
15 alkalicarbonate, Kaolin, Talcum, Baryt usw. fallen Teil-  
chen in einem verhältnismäßig breiten Gauss'schen Bereich  
der Korngrößenverteilung an, d.h. mit sehr unterschied-  
lichen Durchmessern.

20 Für gewisse Anwendungsfälle ist ein weiter Korngrößen-  
bereich wünschenswert, insbesondere wenn es sich um  
Überzugs-, Mastix- und Harzmassen handelt, die eine  
große Teilchendichte haben sollten, d.h. ein geringes  
Hohlraumvolumen zwischen den Teilchen. Allerdings han-  
25 delt es sich hierbei um Anwendungsfälle für verhältnis-  
mäßig grobe mineralische Füllstoffe, bei denen die  
Körnchengrößenverteilung in einem Bereich von 5,um bis  
zu einigen Millimetern reicht.

30 Während man im Wege der Druckzerkleinerung Teilchen-  
größen unterhalb 5,um erreicht, erstreckt sich die Ver-  
teilung der erhaltenen Teilchengrößen je nach Art des  
zerkleinerten Stoffs von 5,um bis zu hochfeinen Teilchen,  
die kleiner sind als 0,1,um, nämlich 0,05,um. Der größte  
35 Teil der erhaltenen Produkte ergibt jedoch Korngrößen-  
verteilungen, die etwa dem Gesetz der Wahrscheinlichkeit

1 folgen und der Gleichung entsprechen:

$$y = a \cdot e^{-U^2(d-d_m)^2} \quad (1)$$

5 wobei

y = die Häufigkeit der Durchmesser von Teilchen mit einem Durchmesser d

a = eine Konstante entsprechend dem Maximalwert von y

d<sub>m</sub> = der mittlere Durchmesser

10 U = der Koeffizient der Gleichheit.

Für viele Anwendungsfälle, wie Glanzfarben, Streichpapiere und Kunststoffe ist es wünschenswert, den höchstmöglichen Feinheitsgrad der mineralischen Füllstoffteilchen zu erreichen, um damit folgenden Zielen näherzukommen: einer Verbesserung des Oberflächenzustands, einer Verbesserung des Glanzes, einer Erhöhung des mechanischen Widerstandes der Kunststoffgemische.

20 Aus diesem Grund sind bereits zahlreiche Versuche vorgenommen worden, um die Zerkleinerungstechniken zu verbessern und hochfeine mineralische Füllstoffe zu erzeugen, die beispielsweise 90-100% an Teilchen kleiner als 5 µm enthalten. Unter diesen Produkten werden diejenigen auf natürlicher Calciumcarbonatbasis heutzutage in Glanzfarben und Streichpapieren als teilweiser Ersatz von Kaolin verwendet.

30 Beim gegenwärtigen Stand des Wissens wird davon ausgegangen, daß der Glanz von Farben und Streichpapieren um so höher wird, je größer die Feinheit eines verwendeten Pigments oder eines mineralischen Füllstoffs ist, was auch völlig logisch erscheint.

35 Im Gegensatz dazu ist jedoch in der deutschen Anmeldung P 28 08 425 offenbart worden, daß die hochfeinen Partikel,

1 deren Größe unter  $0,2\mu\text{m}$  liegt, einen negativen Einfluß  
 auf den Glanz der Farben und Streichpapiere haben. Es  
 ergeben sich jedoch weitere Nachteile gleichzeitig mit  
 der Erhöhung der spezifischen Oberfläche, z.B. ein  
 5 hoher Bedarf an Bindemittel und erhöhte Viskosität im  
 Fall von Farben und Streichpapieren und eine Verringe-  
 rung der dielektrischen Eigenschaften im Fall gewisser  
 Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid oder vernetztem Poly-  
 äthylen.

10

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diese  
 Nachteile zu vermeiden und einen mineralischen Füll-  
 stoff mit wesentlich verbesserten Eigenschaften zu  
 schaffen.

15

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß das Verhältnis

$$\frac{\text{Gew.\% Teilchen} < 1\mu\text{m}}{\text{Gew.\% Teilchen} < 0,2\mu\text{m}} = R$$

20

einen beträchtlichen Einfluß auf die Eigenschaften des  
 Pigments bzw. des mineralischen Füllstoffs hat. Je  
 höher dieses Verhältnis R ist, um so bessere Eigen-  
 schaften hat der Füllstoff, z.B. um so eher ermöglicht  
 25 das Produkt, glänzende Oberflächen im Fall von Farben  
 und Streichpapieren zu erhalten.

Bei dem größten Teil der gegenwärtig verwendeten Mineral-  
 stoffe, wie natürlichen Calciumcarbonaten (Kreiden oder  
 30 Kalkspaten) liegt das Verhältnis R zwischen 1,5-3,5.

Ein Calciumcarbonat, welches beispielsweise 99 Gew.%  
 Teilchen kleiner als  $2\mu\text{m}$  und 75% Teilchen kleiner als  
 $1\mu\text{m}$  enthält, weist 25% und mehr an Teilchen auf, die  
 kleiner sind als  $0,2\mu\text{m}$ , d.h. daß er ein Verhältnis

35 von  $R = 3$  hat.

- 1 Die Erfindung besteht darin, daß das Verhältnis R größer ist als 3,5 und vorzugsweise zwischen 4 und 10 liegt. Sehr gute Ergebnisse werden erzielt, wenn  $R = 5$  ist.
- 5 Die Gesetze, die die Erscheinungen des Zerkleinerungsprozesses bestimmen, sind derart, daß je mehr der Prozentsatz an Teilchen, die kleiner sind als  $1\mu$ , zunimmt, um so stärker auch der Prozentsatz an Teilen wächst, die kleiner sind als  $0,2\mu$ . Trotzdem ist es
- 10 möglich, die Zerkleinerungsbedingungen so zu steuern, daß der Prozentsatz an Teilchen unter  $1\mu$  sehr viel rascher zunimmt als der Prozentsatz an Teilchen unter  $0,2\mu$ , so wie in der am gleichen Tage eingereichten Patentanmeldung P 29 43 651.9-23 mit dem Titel "Ver-
- 15 fahren zur Herstellung von mineralischen Füllstoffen durch Naßzerkleinerung" beschrieben. Dieses Verfahren ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Zerkleinerung ohne Dispergiermittel und bei einer Feststoffkonzentration von unter 60 Gew.% durchgeführt
- 20 wird, daß die zerkleinerte Suspension filtriert und der ca. 20% Wasser enthaltende Filterkuchen entweder getrocknet oder durch Hinzufügen eines Dispergiermittels in eine Suspension mit niedriger Viskosität übergeführt wird.
- 25
- Als Beispiel für die unter die Erfindung fallenden Produkte seien natürliche Calciumcarbonate mit folgenden Eigenschaften genannt, wobei alle %-Angaben sich auf Gew.% und alle Temperaturangaben sich auf °C
- 30 beziehen:

	$\% < 2\mu$	$\% < 1\mu$	$\% < 0,2\mu$	$R = \frac{\% < 1\mu}{\% < 0,2\mu}$
	98%	75	15	5,0
35	98%	77	17	4,53
	98%	80	15	5,33

- 1 Das Verhältnis R kann auch sehr viel höhere Werte erreichen, beispielsweise Werte von über 8, z.B. bei

$$\begin{array}{rcl} & \% < 2, \mu\text{m} & = 98\% \\ 5 & \% < 1, \mu\text{m} & = 72,5\% \\ & \% < 0,2, \mu\text{m} & = 7\% \end{array}$$

das bedeutet ein Verhältnis R von 10,35.

- 10 Erfindungsgemäß sind es die Werte für R zwischen 4 und 10, insbesondere in der Nähe von 5, die den besten Kompromiß zwischen dem Wirkungsgrad des Produktes und den wirtschaftlichen Herstellungsbedingungen ermöglichen.
- 15 Weitere Vorteile, Merkmale und Aufgaben der Erfindung ergeben sich aus den folgenden Ausführungsbeispielen:

#### 1. Farben

- 20 Es werden Alkyd- und Dispersionsfarben (Acryl-Styrol) gemäß der unten angegebenen Rezepturen unter entsprechender Verwendung natürlicher Calciumcarbonate in Form von Kreide und Kalkspat mit folgenden granulometrischen Eigenschaften zubereitet:

25

Tabelle I

		% < 2, $\mu\text{m}$	% < 1, $\mu\text{m}$	% < 0,2, $\mu\text{m}$	R
30	- Produkt Nr. 1	99	90	31	2,9
	- " 2	96	75	26	2,88
	- " 3	97	70	15	4,67
	- " 4	99,5	85	15	5,66

- 35 Nach dem Auftrag von Farbfilmen auf einen Träger und vollständiger Trocknung wird der Glanz mit Hilfe eines

- 1 Photogoniometers, d.h. eines Winkelmeßgeräts vom Typ GP 2 der Fa. Zeiss gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle II hervor:

5

Tabelle II

Produkt R =		Nr. 1 2,9	Nr. 2 2,88	Nr. 3 4,67	Nr. 4 5,66
10	<u>Dispersionsfarbe</u>				
	- Glanz bei 60°	5,6	22,9	33,9	36,9
	- Glanz bei 70°	12,4	42,3	53,7	56,4
15	<u>Alkydfarbe</u>				
	- Glanz bei 60° (nach 1 Woche)	1,7	21,1	42,7	49,7
	- Glanz bei 60° (nach 1 Monat)	1,2	18,9	37,3	44,7

- 20 Wie aus der Tabelle hervorgeht, ergeben die verwendeten Calciumcarbonate einen um so besseren Glanz, je höher das Verhältnis R liegt.

Dispersionsfarbe:

25

Rohstoffe:Gewichtsteile:

	Propylenglykol	6
	Natrium-polyacrylat (40%)	0,5
	TiO <sub>2</sub> -Rutil	19
30	CaCo <sub>3</sub>	12,5
	NH <sub>4</sub> OH (25%)	0,7
	Acryl-Styrol-Dispersion (50%)	50
	Butylglykol	1,5
	Wasser	3
35	Methylcellulose (10%)	<u>2</u>
		95,2

1 Satinierte Alkydfarbe:

<u>Rohstoffe:</u>	<u>Gewichtsteile:</u>
Alkydharz (65%)	240
5 Sojalezithin	5
TiO <sub>2</sub> -Rutil	200
CaCo <sub>3</sub>	300
Trocknungsmittel, z.B. Kobalt-naphthenat	10
10 White Spirit	93
	<u>848</u>

2. Streichpapiere

- 15 Es werden Streichpapiere für Offsetdruck nach folgender Formel hergestellt:

Pigment (siehe Tabelle III):	100 Gewichtsteile
Acryl-Styrol-Mischpolymerisat	
20 (Latex):	12 Gewichtsteile
Feststoffkonzentration:	70%

- 25 Diese Rezeptur einer Beschichtungsmasse wurde im Verhältnis von 16 g/m<sup>2</sup> auf einen Träger von 92 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Nach dem Beschichten mit einer Ziehklänge wurden die Papiere getrocknet und unter einem Druck von 200 kp·cm<sup>-2</sup> kalandriert. Als Pigment wurden natürliche Calciumcarbonate verglichen, die folgende Merkmale aufwiesen:

30

35



1 Tabelle III

		% Teilchen kleiner als			R
		2/ $\mu$ m	1/ $\mu$ m	0,2/ $\mu$ m	
5	- Produkt Nr. 1 (Kreide)	95	75	24	3,12
	- Produkt Nr. 2 (Kalkspat)	93	62	17	3,64
	- Produkt Nr. 3 (Kalkspat)	93	77	16	4,81
10	- Produkt Nr. 4 (Kreide)	97	75,5	15	5,03
	- Produkt Nr. 5 (Kalkspat)	99	81	13	6,23

15 Die folgende Tabelle IV zeigt den jeweils erhaltenen Glanz.

Tabelle IV

20		Nr. 1 R = 3,12	Nr. 2 R = 3,64	Nr. 3 R = 4,81	Nr. 4 R = 5,03	Nr. 5 R = 6,23
	Glanz-Mittelwert in %	48	52	55	57,5	62,5

25 Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist der erzielte Glanz um so höher, je höher das Verhältnis R selbst ist.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der erfindungsgemäßen Produkte besteht in der Möglichkeit, an für die Farben  
 30 und Streichpapiere verwendetem Bindemittel, wie Harzen, Latex, synthetischen Dispersionen, Amidon und Kasein zu sparen.

Im Fall von Streichpapier, bei dem erfindungsgemäße  
 35 natürliche Calciumcarbonate verwendet sind, d.h. bei denen das Verhältnis R über 3,5 liegt, ist beispiels-

1 weise im Vergleich zu herkömmlichen Carbonaten eine  
Einsparung von 1,5-2,5 Teilen an trockenem Bindemittel-  
telextrakt in Rezepturen für den Offsetdruck und  
von 0,5-1,5 Teilen in Rezepturen für die Heliogravur  
5 einzusparen. Dabei bleiben in jedem Fall die gleichen  
Haftseigenschaften erhalten.

Auch bei den halbgänzenden und glänzenden Farben auf  
der Basis von Alkydharzen oder auf der Basis von in  
10 Wasser verdünnbaren synthetischen Bindemitteln ermög-  
lichen die erfindungsgemäßen Produkte eine Einsparung  
zwischen 10 und 20 Gew.% an trockenem Bindemittel-  
extrakt bei gleicher Qualität.

15 Zu den Vorteilen der erfindungsgemäßen Produkte gehören  
auch die Fließeigenschaften der Papierbeschichtungsma-  
ssen und Farben. Je niedriger das Verhältnis R ist, um  
so eher stellt man eine erhöhte Viskosität, die Aus-  
bildung von Thixotropie, Eindickungen bei der Lagerung,  
20 Streifenbildung beim Beschichten von Papier usw. fest.  
Die erfindungsgemäßen Produkte hingegen, die sich  
durch ein Verhältnis R höher als 3,5 auszeichnen,  
weisen diese Nachteile nicht auf.

25

30

35

1 Patentansprüche:

1. Mineralischer Füllstoff, insbesondere Calciumcarbonat,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß das Verhältnis  $\frac{\text{Gew.\% Teilchen} < 1/\mu\text{m}}{\text{Gew.\% Teilchen} < 0,2/\mu\text{m}} = R$   
möglichst groß, wenigstens jedoch größer ist als 3,5.
2. Füllstoff nach Anspruch 1,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verhältnis R zwischen 4 und 10 liegt.
3. Füllstoff nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß das Verhältnis  $R = 5$  ist.

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0027997

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 6420

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. I)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft: Anspruch	
X	FR - A - 2 418 263 (PLUSS-STAUFER) 1-3 * Seite 12, Zeilen 1-7, 21-24 * & DE - A - 2 808 425 -----		C 09 C 1/02 D 21 H 1/22
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. I)
			C 09 C 1/02 D 21 H 1/22 C 09 C 3/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	29-01-1981	V. BELLINGEN	